



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 4月 9日

出願番号
Application Number:

特願2001-110411

出願人
Applicant(s):

大日本印刷株式会社

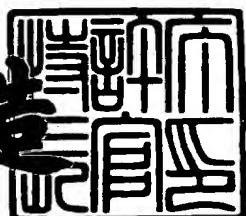
RECEIVED
NOV 21 2001
TECHNOLOGY CENTER 2800

RECEIVED
APR 23 2002
TC 1700

2001年 9月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3082390

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P010609
 【提出日】 平成13年 4月 9日
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 G03G 8/00
 B41M 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 林 雅史

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

【氏名】 上窪 義徳

【特許出願人】

【識別番号】 000002897

【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代表者】 北島 義俊

【代理人】

【識別番号】 100111659

【弁理士】

【氏名又は名称】 金山 聰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013055

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

特2001-110411

【包括委任状番号】 9808512

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成方法、それに使用される保護層転写シート及びその記録物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シート上に少なくとも1層以上からなる熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力した印画物に、該保護層転写シートを重ね、印画物の画像上に、保護層を少なくとも印画された部分を覆うように熱転写し、その後に基材シートを剥離する画像形成方法において、該熱転写性保護層が熱可塑性樹脂を主成分とすることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 前記の熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂のうち少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項1に記載する画像形成方法。

【請求項3】 前記の熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、40℃から80℃であることを特徴とする請求項1または2に記載する画像形成方法。

【請求項4】 前記の熱可塑性樹脂の重量平均分子量(M_w)が20000以下、数平均分子量(M_n)10000以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載する画像形成方法。

【請求項5】 前記の熱可塑性樹脂が数平均分子量の異なる2種以上からなることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載する画像形成方法。

【請求項6】 前記の熱可塑性樹脂の数平均分子量10000以下が主成分であり、他方は数平均分子量が10000以上であることを特徴とする請求項5に記載する画像形成方法。

【請求項7】 前記の熱転写性保護層と基材フィルムとの間に剥離層を設けたことを特徴とする請求項1に記載する画像形成方法。

【請求項8】 前記の剥離層の主成分が数平均分子量40000以下のアクリル樹脂であることを特徴とする請求項7に記載する画像形成方法。

【請求項9】 前記の熱転写性保護層に紫外線吸収剤が含有されていること

を特徴とする請求項1～8のいずれか一つに記載する画像形成方法。

【請求項10】 前記の請求項1～9のいずれか一つに記載する画像形成方法を達成するために使用することを特徴とする保護層転写シート。

【請求項11】 前記の請求項1～9のいずれか一つに記載する画像形成方法により、印画物の画像上に保護層が設けられたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真記録方式、インクジェット記録方式、熱転写記録方式等の非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式で、特に電子写真方式や溶融転写方式で得られた記録物の画像を保護し、耐候性等をもたせ、表面光沢性を高め、画像鮮明性が高く、銀塩写真に匹敵する画像品質を有する記録物を作製する画像形成方法及びそれによって得られる記録物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

最近のデジタルカメラやカラーハードコピー技術の進歩により、電子写真記録方式、インクジェット記録方式、熱転写記録方式等の非銀塩写真方式で、フルカラーの画像形成された印画物を、現像所に依頼して後で受け取るようなものでなく、必要な時に、その場で、即時に作製できるようになってきた。

しかし、これらのカラーコピーの印画物は、身近にある水や薬品等との接触により画像が滲んだり、また硬い材質の物と擦れたりすると、画像が剥がれたり汚れたりしてしまう。また、上記の印画物は特に電子写真方式や溶融転写方式の場合は、記録された部分が盛り上がって、表面に凹凸が生じて、適度な光沢性や鮮明性を有した写真画質とは言えないものであった。

【0003】

例えば、電子写真記録方式では、受像体にトナー像を転写し、熱ロールにより該トナーを溶融し、自然冷却で受像体に接着固定するものであり、定着された像の表面に凹凸が生じ、平滑性が低く、適度な光沢性や鮮明性が得られていない。

それに対して、特開昭61-29852号公報では電子写真プロセスにより形

成された画像上にアクリル変性アルキド樹脂溶液を塗布し乾燥することで光沢のある定着画像を得る提案がなされている。

また、特開平4-278967号公報では、転写材上に透明トナーを用いて被覆することにより深みのある画像形成方法が提案されている。

さらに、特開昭58-224779号公報では、熱溶融性接着剤からなるラミネート材を被記録材と加熱して貼り付ける記録装置の提案が行われている。

このように、過去種々の提案がなされているが、特に印画物の表面が盛り上がっている電子写真記録方式や溶融転写方式による出力物では、いずれにせよ、前記後処理を行っても、写真画質は達成されていない点が現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式で即時に得られる記録物の画像を保護し、耐候性等をもたせ、表面光沢性を高め、画像鮮明性が高く、銀塩写真に匹敵する画像品質を有する記録物を作製する画像形成方法及びそれによって得られる記録物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上述の目的を達成するために、本発明の画像形成方法は、基材シート上に少なくとも1層以上からなる熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力した印画物に、該保護層転写シートを重ね、印画物の画像上に、保護層を少なくとも印画された部分を覆うように熱転写し、その後に基材シートを剥離する画像形成方法において、該熱転写性保護層が熱可塑性樹脂を主成分とすることを特徴とする。

また、前記の熱可塑性樹脂が、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂のうち少なくとも1つを含有することが好ましい。

【0006】

前記の熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、40℃から80℃であることが好ましい。

また、前記の熱可塑性樹脂の重量平均分子量 (M_w) が20000以下、数平均分子量 (M_n) 10000以下であることが望ましい。

前記の熱可塑性樹脂が数平均分子量の異なる2種以上からなることが好ましい。

また、前記の熱可塑性樹脂の数平均分子量 10000以下が主成分であり、他方は数平均分子量が10000以上であることが望ましい。

前記の熱転写性保護層と基材フィルムとの間に剥離層を設けることが好ましい。

また、前記の剥離層の主成分が数平均分子量 40000以下のアクリル樹脂であるが好ましい。

前記の熱転写性保護層に紫外線吸収剤が含有されていることが望ましい。

【0007】

本発明の保護層転写シートは、上記のいずれか一つに記載する画像形成方法を達成するために使用することを特徴とする。

また、上記のいずれか一つに記載する画像形成方法により、得られた記録物は、印画物の画像上に保護層が設けられていることを特徴とする。

【0008】

【作用】

基材シート上に少なくとも1層以上からなる熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力した印画物に、該保護層転写シートを重ね、印画物の画像上に、保護層を少なくとも印画された部分を覆うように熱転写し、その後に基材シートを剥離する画像形成方法において、該熱転写性保護層が熱可塑性樹脂を主成分とすることによって、画像表面の凹凸を、転写された保護層により平滑化して、高光沢性をもたせることができる。また、フィルムラミネートのように記録物の厚さが著しく大きくなることもなく、銀塩写真に匹敵する画像品質を有する記録物が得られる。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の画像形成方法及びそれによって得られる記録物について、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明における画像形成方法の一つの実施形態を示す説明図である。非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力した印画物1に、基材シート4上に熱転写性保護層5を剥離可能に設けた保護層転写シート3を用いて、印画物1と保護層転写シート3を重ね、印画物1の画像2上に、ヒートホールの熱転写手段6により、保護層5を熱転写し、その後に基材シート4を剥離するプロセスである。

【0010】

(印画物)

本発明で使用する印画物1は、電子写真記録方式、インクジェット記録方式、熱転写記録方式のいずれかによる非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力したものであり、基材上に直接、画像を形成してもよいし、必要に応じて、記録材を受容、定着しやすいように、用いる記録方式に適する受容層を基材上に設けたものでもよい。

【0011】

印画物の基材としては、例えば、合成紙（ポリオレフィン系、ポリスチレン系等）、上質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、壁紙、裏打ち用紙、合成樹脂又はエマルジョン含浸紙、合成ゴムラテックス含浸紙、合成樹脂内添紙、板紙等のセルロース纖維紙、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタート、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリレート等の各種のプラスチックフィルムまたはシート等が使用でき、また、これらの合成樹脂に白色顔料や充填剤を加えて成膜した白色不透明フィルム、あるいは基材内部に微細空隙（ミクロボイド）を有するフィルム等も使用でき、特に限定されない。また、上記基材の任意の組合せによる積層体も使用できる。

これらの基材の厚みは任意でよく、例えば、10～300μm程度の厚みが一般的である。

【0012】

上記の印画物に画像を形成する際に用いる記録方式の一つに電子写真記録方式

があり、この記録方式は、感光体が帶電器を通過するとき、コロナ放電で発生するイオンを一様に感光体面に帶電させ、露光部で感光体表面を画像状に露光し、光導電現象により光の当たった部分の帶電電荷を除去し、光の当たらぬ部分の電荷で潜像を形成させる。次に、現像部で潜像に帶電したトナーを静電的に付着させ可視像を得て、転写部でその可視像を印画物に転写し、定着部の熱と圧力で転写像を印画物に定着させるものである。

そして、フルカラーの画像形成を行うには、上記のトナーをイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のトナーを用いて、各々のトナーで上記に説明した工程を繰り返し行う。

【0013】

また、印画物への画像形成する記録方式の一つとして、インクジェット記録方式を用いることができ、この方式は、インク液滴を記録媒体に直接吹き付けて文字や画像を形成するもので、例えば、画像信号に対応してインクを液滴化し記録を行うオンデマンド型では、ピエゾ素子に通電することにより、インク室の体積を変化させ、ノズルよりインクを噴射する電気・機械変換型と、ノズル内に発熱素子を埋め込み、これに通電することによりインクを瞬時に加熱・沸騰させて、インク中に泡をつくり、急激な体積変化によって、インクをノズルから噴出させる電気・熱変換方式等がある。フルカラーの画像形成を行うには、上記のインクをイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの4色のインクを用いて、各々のインクで上記に説明した工程を繰り返し行う。

【0014】

さらに、印画物への画像形成する記録方式の一つとして、熱転写記録方式が挙げられ、この方式は、画像信号により制御された熱エネルギーをサーマルヘッドで発生させ、インク等の記録材料の活性化エネルギーとして用いて記録する方式で、インクリボンを記録紙に重ね、適度な加圧状態にあるサーマルヘッドとプラテンとの間を通して、通電により昇温したサーマルヘッドにより、記録材は活性化され、プラテンの圧力に助けられて、記録紙に転写される。この方式の転写記録方式には、熱溶融型と熱昇華型があり、いずれのものでも、本発明の印画物の画像形成に用いることができる。

以上説明してきた非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式である電子写真記録方式、インクジェット記録方式、熱転写記録方式のいずれか、一つの記録方式で記録紙に画像形成したり、あるいは上記の記録方式を複数組合わせて、例えば、階調画像部を電子写真記録方式で行い、文字部分を熱溶融型熱転写記録方式で行う等を実施することができる。

【0015】

以下、特に表面凹凸の著しい電子写真記録方式の印画物を、写真画質にするよう検討していく手法を中心に、詳細に説明する。

本発明で使用する印画物において、特に電子写真方式で画像形成する場合、基材上に受容層を設け、トナー粒子界面と受容層界面とを相溶させることで、トナーの粒状性を減少させても良い。その受容層としては、トナーワーク性を有し、特にフルカラー電子写真方式では、カラートナーの濡れ性に優れた樹脂が好ましく用いられる。受容層を形成する樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン等のビニル樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、エチレンやプロピレン等のオレフィンと他のビニルモノマーとの共重合体、アイオノマー、エチルセルロース、酢酸セルロース等のセルロース系樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられ、特に好ましくは、ビスフェノールA骨格を有するポリエステル系樹脂が用いられる。

上記の樹脂は単独でも、混合してもよいが、受容層が透明性を必要とする場合は、相溶性の良い樹脂を選択して用いる必要がある。受容層は、上記のような樹脂に応じて添加剤を加え、適当な溶剤に溶解または分散して調整した塗工液を、基材上に、グラビア印刷、シルクスクリーン印刷等の公知の印刷手段、あるいは、グラビアコート等の公知の塗工手段により形成し、厚さは乾燥時で0.5～10μm程度である。

また、必要に応じて、有機及び／または無機フィラーを受容層塗工液に混合しても良い。更には、電子写真方式で画像形成する印画物の表裏には帯電防止剤を塗布しておき、良好な転写領域を実現する必要がある。

【0016】

(保護層転写シート)

本発明で使用する保護層転写シート3は、基材シート4上に熱転写保護層5を剥離可能に形成したもので、必要に応じて、基材シート4の裏面、すなわち熱転写保護層5の設けてある面と反対面に、熱転写手段6としてのサーマルヘッドやヒートロール等の熱によるスティッキングやシワなどの悪影響を防止するため、耐熱滑性層7を設けたり、基材シート4と熱転写保護層5との間に、剥離層8を設け、熱転写保護層5が熱転写時に基材シート4から剥離しやすくなることができ、また熱転写保護層5の印画物への転写性、易接着性等の向上のために、保護層転写シート3の熱転写保護層5の上に、接着層9を設けることができる。（図2参照）

但し、印画物の画像上に熱転写される保護層は、下に位置する熱転写画像を観察する際に、支障の無いような透明性を有することが必要である。

【0017】

上記の耐熱滑性層7を形成する樹脂としては、従来公知のものであればよく、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエーテル樹脂、ポリブタジエン樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルポリオール、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタン又はエポキシのプレポリマー、ニトロセルロース樹脂、セルロースナイトレート樹脂、セルロースアセトプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートヒドロジエンフタレート樹脂、酢酸セルロース樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

【0018】

これらの樹脂からなる耐熱滑性層に添加、あるいは上塗りする滑り性付与剤としては、磷酸エステル、シリコーンオイル、グラファイトパウダー、シリコーン系グラフトポリマー、フッ素系グラフトポリマー、アクリルシリコーングラフト

ポリマー、アクリルシロキサン、アリールシロキサン等のシリコーン重合体が挙げられるが、好ましくは、ポリオール、例えば、ポリアルコール高分子化合物とポリイソシアネート化合物及び磷酸エステル系化合物からなる層であり、更に充填剤を添加することがより好ましい。

耐熱滑性層は、上記に記載した樹脂、滑り性付与剤、更に充填剤を、適當な溶剤により、溶解又は分散させて、耐熱滑性層形成用インキを調製し、これを、上記の基材シートの裏面に、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースコーティング法等の形成手段により塗布し、乾燥して形成することができる。

【0019】

保護層転写シートにおける基材シート4としては、従来から公知のある程度の耐熱性と強度を有するものであれば、いずれのものでもよく、例えば、グラシン紙、コンデンサ紙、パラフイン紙等の薄葉紙、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、セロハン、ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ナイロン、ポリイミド、ポリ塩化ビニリデン、アイオノマー等のプラスチック或いはこれらと前該紙とを複合した基材シート等が挙げられる。この基材シートの厚さは、その強度及び耐熱性等が適切になる様に、材料に応じて適宜変更することが出来るが、その厚さは、 $2\sim100\mu\text{m}$ 、好ましくは、 $10\sim80\mu\text{m}$ 程度である。また、その基材シート表面がコロナ処理等を施されていても良い。

転写後の記録物の表面光沢性を調整するために、マットタイプのポリエチレンテレフタレートフィルムを基材シートとして使用しても良い。そのマット化の形成手段としては、サンドblast、練り込み、内部発泡等が挙げられる。

【0020】

本発明の保護層転写シートでは、保護層が熱転写時に基材シートから剥離しにくい場合には、基材シートと保護層との間に剥離層8を形成することができる。言い換えれば、基材シートに剥離層を設けて、基材シートを離型処理することができる。剥離層は、例えば、ワックス類、シリコーンワックス、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース誘導体樹

脂、ウレタン系樹脂、酢酸系ビニル樹脂、アクリルビニルエーテル系樹脂、無水マレイン酸樹脂、及びこれらの樹脂群の共重合体を少なくとも1種以上含有する塗布液を、従来公知のグラビアコート、グラビアリバースコート等の方法で塗布、乾燥することにより形成することができる。

上記樹脂の中でも、アクリル樹脂を剥離層の主成分で用いることが好ましく、基材シートとの密着性、保護層との離型性において優れているからである。

アクリル樹脂としては、従来公知のアクリレートモノマー、メタクリレートモノマーの中から選ばれた少なくとも1つ以上のモノマーからなる重合体で、アクリル系モノマー以外にスチレン、アクリロニトリル等を共重合させても良い。

【0021】

また、そのアクリル樹脂は、数平均分子量が40,000以下であるものが好ましい。なぜなら、その数平均分子量が40,000を越えると、保護層転写時に縮切れが悪くなるからである。尚、そのアクリル樹脂の数平均分子量の上限は40,000であるが、下限としては、10,000程度である。数平均分子量が10,000未満であると、合成時にオリゴマーが出て、安定した性能が得られない。

【0022】

剥離層は、熱転写時に被転写体に移行するもの、あるいは基材シート側に残るもの、あるいは凝集破壊するもの等を、適宜選択することができるが、剥離層が非転写性であり、熱転写により剥離層が基材シート側に残存し、剥離層と熱転写性保護層との界面が熱転写された後の保護層表面になるようにすることが、表面光沢性、保護層の転写安定性等の点で優れているために、好ましく行われる。

剥離層の形成方法は、従来公知の塗工方法で形成でき、その厚みは乾燥状態で0.5~5g/m²程度で十分である。又、転写後に艶消しの保護層が望ましい場合には、剥離層中に各種の粒子を包含させるか、あるいは剥離層の保護層側の表面をマット処理することにより、表面マット状にすることもできる。

尚、基材シートと保護層と剥離性が良好であれば、上記の剥離層を設けることなく、保護層が熱転写により、基材シートから直接剥離することができる。

【0023】

本発明で使用する保護層転写シートの基材シート上に設ける熱転写性保護層5は、従来から保護層形成用樹脂として知られている各種の熱可塑性樹脂で形成することができる。保護層形成用樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂として、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリルウレタン樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ樹脂、これらの各樹脂をシリコーン変性させた樹脂、これらの各樹脂の混合物や、紫外線遮断性樹脂等を例示することができる。このほかに必要に応じて、紫外線吸収剤、有機フィラー及び／又は無機フィラーを適宜添加することが出来る。

【0024】

紫外線遮断性樹脂や、紫外線吸収剤を含有する保護層は、印画物に耐光性を付与することを主目的とする。紫外線遮断性樹脂としては、例えば、反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に反応、結合させて得た樹脂を使用することができる。より具体的には、サリシレート系、フェニルアクリレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリニアゾール系、クマリン系、トリアジン系、ニッケルキレート系の様な従来公知の非反応性の有機系紫外線吸収剤に、付加重合性二重結合（例えばビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基など）、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基のような反応性基を導入したものを例示することができる。

【0025】

紫外線吸収剤は、従来公知の非反応性の有機系紫外線吸収剤で、サリシレート系、フェニルアクリレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリニアゾール系、クマリン系、トリアジン系、ニッケルキレート系が挙げられる。

また、上記の紫外線遮断性樹脂や、紫外線吸収剤を保護層転写シートの剥離層や接着層にも、添加することができる。

紫外線遮断性樹脂や、紫外線吸収剤の添加量としては、バインダー樹脂の1～30%（重量）、好ましくは5～20%程度である。

有機フィラー及び／又は無機フィラーとしては、具体的にはポリエチレンワックス、ピスママイド、ナイロン、アクリル樹脂、架橋ポリスチレン、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイクロシリカ

、コロイダルシリカ等のシリカ微粉末等が挙げられるが、特に限定はされず何でも使用できる。但し、滑り性が良く、粒径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下好ましくは $0.1\sim3\text{ }\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましい。フィラーの添加量は、上記のような樹脂分100重量部に対して、 $0\sim100$ 重量部の範囲で、保護層の転写した時に透明性が保たれる程度が好ましい。

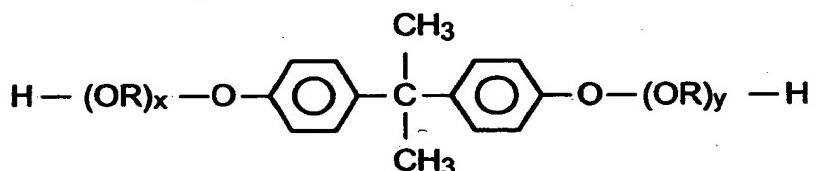
【0026】

上記の保護層形成用樹脂として、特に好ましくはビスフェノール骨格を有するポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂等である。これらは、被転写体に対する転写性等が良好であり、また画像が電子写真記録方式で形成された際のトナーとの相溶性の点で好ましい。そして、上記の性能の点で、本出願人が特願平6-36609号で開示した特定のポリエステル樹脂が好ましく用いられる。すなわち、ポリエステル樹脂として、下記化学式1で表されるエチレングリコールまたはプロピレングリコールで変性した変性ビスフェノールAを、ジオール成分として用いたポリエステル樹脂が好ましい。

また、下記化学式2は係る変性ビスフェノールAの具体的化合物である。プロピレングリコール変性ビスフェノールAを表す。

【0027】

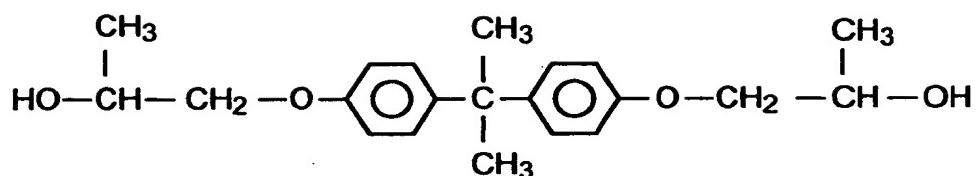
【化1】



(式中Rはエチレンまたはプロピレン基、x、yは1以上5以下の整数かつxとyの平均値が1~3である。)

【0028】

【化2】



【0029】

使用するポリエステル樹脂として、エチレングリコールまたはプロピレングリコールで変性したビスフェノールAをジオール成分として用いたポリエステル樹脂が優れたトナーとの相溶性を有し、トナー画像との優れた接着性を有する。ポリエステル樹脂の酸成分としては、特に制限はなく、例えば、フマル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、シトラコン酸、イタコン酸、セバシン酸、マロン酸、ヘキサカルボン酸、トリメリット酸等を用いることができる。係るポリエステル樹脂の中でも前記化学式1で表すプロピレングリコールあるいはエチレングリコール変性ビスフェノールAをジオール成分として用い、フマル酸、マレイン酸、テレフタル酸、トリメリット酸を酸成分として用いた樹脂が、特にトナーのバインダー樹脂との相溶性が良く、トナーリストラクチャ及びトナー濡れ性が良く、良好な品質の画像を与える。上記のようなポリエステル樹脂を水分散性にするには、ポリエステル樹脂をケトン系溶剤に溶解し、分散剤と水を加えた後に、その溶剤を除去する手法が一般的である。

但し、上記のようなビスフェノールAをアルコール成分として使用したポリエステル樹脂に限定されるわけではなく、アルコール成分としては、ポリエチレングリコール、イソプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコール類も選択できる。

【0030】

また、熱転写保護層の形成樹脂として用いるエポキシ樹脂は、分子内にエポキシ基を2個以上含有するポリマー及びそのエポキシ基の開環反応により生成する樹脂であり、主にエピクロロヒドリンと活性水素を有する化合物とを反応させた後、脱塩酸反応を行って得られる。エポキシ樹脂の中でも、エポキシ当量が4.5

0 g～5000 gのビスフェノールA型エポキシ樹脂が好ましく、エピクロルヒドリンとビスフェノールAとの縮合反応で得られ、耐熱性、耐摩耗性等の点で優れている。

さらに、熱転写保護層バインダー樹脂として、フェノキシ樹脂も好ましく用いることができる。フェノキシ樹脂は、主にエピクロルヒドリンとビスフェノールから合成され、末端に反応性のエポキシ基をもたない。詳しくは、高純度ビスフェノールAとエピクロルヒドリンを1：1のモル比、または高純度ビスフェノールAジグリシジルエーテルとビスフェノールAを1：1のモル比の反応で合成される。

【0031】

熱転写性保護層の主成分である熱可塑性樹脂のガラス転移温度(T_g)は、40～80℃程度が好ましく、それによって熱転写時の加熱により、保護層の柔軟性が発揮でき、画像形成された表面の凹凸に対し、保護層がその凹凸形状に追従でき、また画像の被膜として、優れた光沢性をもたせることができる。上記の T_g が低すぎると、保護層の転写された記録物を積み重ねた時などに、保護層が接触面と接着する、いわゆるブロッキングが生じやすく好ましくない。一方、上記の T_g が高すぎると、樹脂の加熱時の柔軟性が不足し、印画物の画像との密着性が低下し、好ましくない。

【0032】

また、熱転写性保護層の熱可塑性樹脂は、重量平均分子量 M_w が20,000以下で、かつ数平均分子量 M_n が10,000以下のものが好ましく用いられる。この重量平均分子量を20,000以下、かつ数平均分子量 M_n を10,000以下にすることで、樹脂の加熱時における柔軟性を高くすることができ、印画物の画像表面の凹凸に追従した熱転写保護層を形成することができる。また、その重量平均分子量は、下限値が5,000程度であり、重量平均分子量が低すぎると、樹脂が柔すぎると、保護層の転写された記録物を積み重ねた時に保護層が接触面と接着する、いわゆるブロッキングが生じやすくなる。また、その重量平均分子量が20,000を越えると、あるいは数平均分子量が10,000を越えると、保護層形成樹脂としては硬すぎるため、印画物の画像との密着性が低

下し、好ましくない。

上記の重量平均分子量及び数平均分子量の測定には、ゲル浸透クロマトグラフイー（G P C）を用いた。カラムはW a t e r s 製ULTRA STYRAGE L PLUS MX 1 0 0 0 A、溶媒はテトラヒドロフラン（T H F）、検量線はポリスチレンを使用し、流量は 1 m l / m i n とした。

前記樹脂は単独の種類で使用しても構わないが、膜強度や取扱い性を考慮すると、数平均分子量が異なる樹脂との併用が好ましい。その樹脂として主成分は、数平均分子量 M_n が 1 0 , 0 0 0 以下、もう一つは数平均分子量 M_n が 1 0 , 0 0 0 以上が好ましく、配合重量比は 6 0 : 4 0 ~ 1 0 0 : 0 の間で適宜選定した方が良い。

【0033】

熱転写保護層は、上記に記載した保護層形成用樹脂と必要に応じて、紫外線吸収剤、有機フィラー及び／又は無機フィラー等の添加剤を加え、適當な溶剤により、溶解又は分散させて、熱転写保護層形成用インキを調製し、これを、上記の基材シートに、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、グラビア版を用いたリバースコーティング法等の形成手段により塗布し、乾燥して形成することができる。

本発明で使用する保護層転写シートの転写される層全体の塗布量が、2~3 0 g / m²程度、好ましくは 3~2 0 g / m²に、形成するものである。

【0034】

本発明で使用する保護層転写シートは、上記の熱転写性保護層の表面に、被転写体である印画物への転写性、接着性を良好にするために、接着剤層 9 を設けることができる。これらの接着剤層は、従来公知の粘着剤や感熱接着剤がいずれも使用できるが、ガラス転移温度（T g）が 4 0 ℃ ~ 8 0 ℃ の熱可塑性樹脂から形成することがより好ましく、例えば、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル樹脂、紫外線吸収剤樹脂、ブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂等の如く熱時接着性の良好な樹脂から、適當なガラス転移温度を有するものを選択することが好ましい。特に、接着剤層は、ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、アクリル樹脂、

紫外線吸収剤樹脂、ブチラール樹脂、エポキシ樹脂の少なくとも一つを含有していることが好ましい。又、接着性や、サーマルヘッド等の加熱手段にて全面ではなく一部がパターン形成される場合には、前記に挙げたような樹脂は分子量の小さい方が好ましい。

【0035】

上記の紫外線吸収剤樹脂は、反応性紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂又は電離放射線硬化性樹脂に反応、結合させて得た樹脂を使用することができる。具体的には、サリシレート系、フェニルアクリレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、クマリン系、トリアジン系、ニッケルキレート系の様な従来公知の非反応性の有機系紫外線吸収剤に、付加重合性二重結合（例えばビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基など）、アルコール性水酸基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基のような反応性基を導入したものを例示することができる。

上記のような接着剤層を構成する樹脂に必要に応じて、無機または有機フィラー等の添加剤を加えた塗工液を塗布及び乾燥することによって、好ましくは0.5~10g/m²程度の厚みに形成する。

【0036】

(保護層の熱転写手段)

本発明の画像形成方法において、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式で画像形成された印画物に、基材シート上に熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、印画物の画像上に、保護層を熱転写する手段は、サーマルヘッドとプラテンの間に印画物と保護層転写シートを挟み込み、サーマルヘッドからの加熱を行ったり、図1に示すようなヒートロール方式（市販されているラミネーターがこのタイプのものが多く、一対のヒートロールで熱プレスする方式）や、加熱した平板と平板で挟み込んだり、加熱した平板とロールで挟んで、熱プレスしたりすることができる。また、レーザー照射による加熱の熱転写手段でも適用可能である。

【0037】

本発明の画像形成方法は、上記に説明した電子写真記録方式、インクジェット

記録方式、熱転写記録方式の非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式による印画物の画像形成手段と、基材シート上に熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、印画物の画像上に、保護層を熱転写する手段とが、オンラインで実施されたり、オフラインで行ったり、自由に指定することができる。また、上記の手段をオンラインで行うにも、画像形成手段と保護層熱転写手段を同一の装置で行ったり、別個の装置を連結して行うことも可能である。

【0038】

但し、本発明の画像形成方法では、電子写真記録方式で印画物の画像形成を行い、オフラインで保護層の熱転写手段を用いて、印画物のトナー画像上に保護層を形成することが好ましい。それは、以下の理由から言えるものである。

トナーに用いているバインダー樹脂が、エチレングリコールまたはプロピレングリコールで変性した変性ビスフェノールAを、ジオールとして用いたポリエステル樹脂で、アルコール成分と共に縮重合する酸成分は、マレイン酸、フマール酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、マロン酸等である。特開平5-80586号等に記載しているように、例えば線状または側鎖を有する線状ポリエステルと、3価以上のカルボン酸及び／または3価以上のアルコールとを共縮重合させたポリエステル樹脂がよく用いられているので、そのトナーバインダー樹脂と、熱転写保護層のバインダー樹脂のエチレングリコールまたはプロピレングリコールで変性したビスフェノールAをジオール成分として用いたポリエステル樹脂、あるいはエポキシ樹脂とが、相溶性が非常に高いため、トナー画像と熱転写保護層とが密着して、強固に接着できるからである。

また、インクジェット記録方式の出力物は、大気放置下でオゾンや酸素等の影響で、色相が変化する。これを防止するために、本発明で使用される熱転写保護層はガスバリアーとしての機能も発揮している。

【0039】

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部または%

とあるのは、特に断りの無い限り、重量基準である。

(実施例1)

厚さ $12\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラー、東レ(株)製)を基材シートとし、その一方の面に下記組成の熱転写性保護層用塗工液をグラビアコート法で塗布し、乾燥時の塗布量が $20.0\text{g}/\text{m}^2$ の熱転写性保護層を形成し、実施例1の保護層転写シートを作製した。

【0040】

<熱転写性保護層用塗工液>

ポリエステル樹脂 (フマル酸とビスフェノールAからなる共重合物、 $T_g: 58^\circ\text{C}$ 、 $M_w: 10000$ 、 $M_n: 4000$ 、 110°C における貯蔵弾性率 $G': 2.0 \times 10^4\text{Pa}$)	5.0部
シリカ粒子(平均粒径 $5\mu\text{m}$)	0.1部
メチルエチルケトン	2.5部
トルエン	2.5部

【0041】

(実施例2)

厚さ $25\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(ルミラー、東レ(株)製)を基材シートとし、その一方の面に下記組成の離型層用塗工液をグラビアコート法で塗布して乾燥時の塗布量が $3.0\text{g}/\text{m}^2$ の離型層を形成し、その離型層の上に、下記組成の熱転写性保護層塗工液をグラビアコート法で塗布し、乾燥時の塗布量が $10.0\text{g}/\text{m}^2$ の熱転写性保護層を形成し、実施例2の保護層転写シートを作製した。

【0042】

<離型層用塗工液>

アクリル樹脂($M_n: 20000$)	1.8部
ポリエステル樹脂	2部
メチルエチルケトン	4.0部
トルエン	4.0部

【0043】

<熱転写性保護層用塗工液>

ポリエステル樹脂	40部
(テレフタル酸とエチレングリコールからなる共重合物、 $T_g : 62^\circ\text{C}$ 、 $M_w : 15000$ 、 $M_n : 6000$ 、 110°C における貯蔵弾性率 $G' : 7.0 \times 10^3 \text{ Pa}$)	
PMMA フィラー (平均粒径 $3 \mu\text{m}$)	0.1部
メチルエチルケトン	30部
トルエン	30部

【0044】

(実施例3)

実施例1で作製した保護層転写シートにおいて、熱転写性保護層用塗工液を下記組成に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の保護層転写シートを作製した。

<熱転写性保護層用塗工液>

ポリエステル樹脂	50部
(フマル酸とビスフェノールAからなる共重合物、 $T_g : 58^\circ\text{C}$ 、 $M_w : 10000$ 、 $M_n : 4000$ 、 110°C における貯蔵弾性率 $G' : 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$)	
ベンゾトリアゾール	5部
シリカ粒子 (平均粒径 $5 \mu\text{m}$)	0.1部
メチルエチルケトン	2.5部
トルエン	2.5部

【0045】

(実施例4)

実施例3で作製した保護層転写シートにおいて、熱転写性保護層用塗工液を下記組成に変更した以外は、実施例3と同様にして、実施例4の保護層転写シートを作製した。

<熱転写性保護層用塗工液>

エポキシ樹脂	45部
($T_g : 57^\circ\text{C}$ 、 $M_w : 6000$ 、 $M_n : 3500$ 、 100°C における貯蔵弾性率	

$G' : 1.0 \times 10^3 \text{ Pa}$)

ベンゾフェノン	5部
メチルエチルケトン	25部
トルエン	25部

【0046】

(実施例5)

実施例1で作製した保護層転写シートにおいて、熱転写性保護層用塗工液を下記組成に変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例3の保護層転写シートを作製した。

<熱転写性保護層用塗工液>

ポリエステル樹脂	35部
(フマル酸とビスフェノールAからなる共重合物、 $T_g : 52^\circ\text{C}$ 、 $M_w : 15000$ 、 $M_n : 5000$)	
ポリエステル樹脂	3部
(テレフタル酸とエチレングリコールからなる共重合物、 $T_g : 67^\circ\text{C}$ 、 $M_n : 20000$)	
ベンゾトリアゾール	2部
シリカ粒子(平均粒径 $5 \mu\text{m}$)	0.1部
メチルエチルケトン	30部
トルエン	30部

【0047】

(比較例1)

保護層転写シートを用意せず、以下に記載する印画物に保護層転写や他の処理も含めて、後処理を行なわなかった。

【0048】

次に、以下の条件にて、評価用の印画物を用意した。

(a) 富士ゼロックス(株) 製カラーP.P.C(A-COLOR)を用いて、電子写真方式でテストパターンを、キャストコート紙に画像形成し、この出力物をaとする。

(b) アルプス電気(株)製マイクロドライ(MD-5500)を用いて、溶融転写方式でテストパターンを、キャストコート紙に画像形成し、この出力物をbとする。

(c) アルプス電気(株)製マイクロドライ(MD-5500)を用いて、昇華転写方式でテストパターンを、専用紙に画像形成し、この出力物をcとする。

(d) セイコーエプソン(株)製インクジェットプリンター(PM-900)を用いて、インクジェット方式でテストパターンを、専用紙に画像形成し、この出力物をdとする。

【0049】

上記に作製した実施例の保護層転写シートを用いて、上記の印画物の画像上に、熱転写性保護層を転写した。転写条件は、ヒートロール方式のラミネーターを用いて、ロール温度120℃、ロール圧力1.5kg/cm、ラミネート速度1cm/secとした。

【0050】

(評価方法)

上記の各記録方式で画像形成するテストパターンは、SCID N1を使用した。また、上記の各記録方式の出力物に実施例で用意した保護層転写シートを用いて、画像上に保護層を熱転写し、得られた印画物の表面光沢性をその外観について、目視にて観察し、評価した。

尚、比較例1は、上記の各記録方式の出力物で保護層の熱転写やその他、後処理を行なっていないもので、表面光沢性を評価した。但し、各実施例及び比較例で出力物a、b、c、dの表面光沢性を総合的に見て評価した。

その評価の判断は以下の通りである。

○：画像表面の平滑性が高く、光沢性も非常に高く、銀塩写真画質に近い。

△：画像表面の平滑性が高くなく、表面凹凸があり、光沢性が少し劣っている

×：画像表面の平滑性が低く、表面凹凸が目立ち、光沢性が劣っており、銀塩写真とはいえない。

【0051】

上記出力物（印画物）の表面光沢性の評価結果は下記表の通りである。

【表1】

	表面光沢性
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
実施例 4	○
実施例 5	○
比較例 1 出力物 (a)	×
(b)	×
(c)	△
(d)	×

【0052】

【発明の効果】

以上説明したように、基材シート上に少なくとも1層以上からなる熱転写性保護層を剥離可能に設けた保護層転写シートを用いて、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて出力した印画物に、該保護層転写シートを重ね、印画物の画像上に、保護層を少なくとも印画された部分を覆うように熱転写し、その後に基材シートを剥離する画像形成方法において、該熱転写性保護層が熱可塑性樹脂を主成分とすることによって、画像表面の凹凸を、転写された保護層により平滑化して、高光沢性をもたせることができる。また、フィルムラミネートのように記録物の厚さが著しく大きくなることもなく、銀塩写真に匹敵する画像品質を有する記録物が得られた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明における画像形成方法の一つの実施形態を示す説明図である。

【図2】

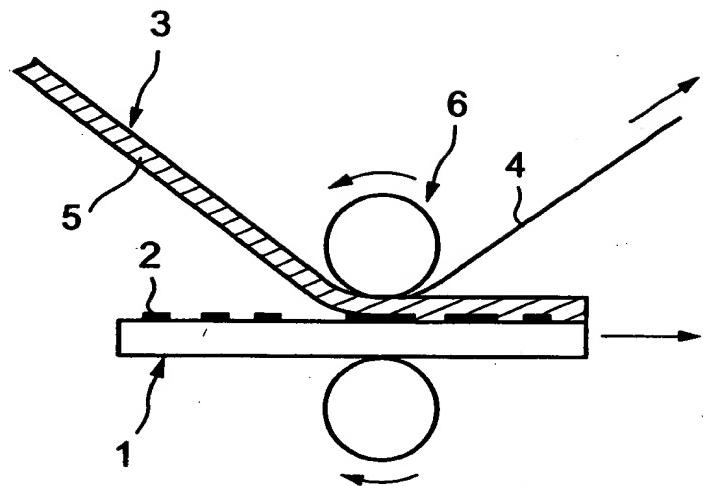
本発明で使用する保護層転写シートの一つの実施形態を示す概略断面図である

【符号の説明】

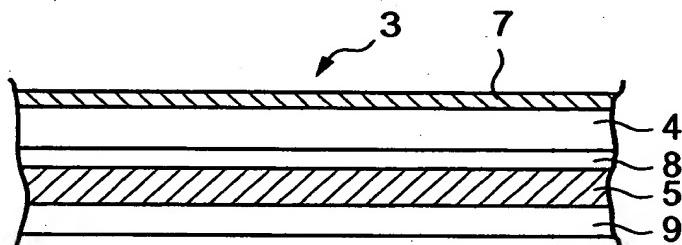
- 1 印画物
- 2 画像
- 3 保護層転写シート
- 4 基材シート
- 5 熱転写性保護層
- 6 热転写手段
- 7 耐熱滑性層
- 8 剥離層
- 9 接着層

【書類名】 図面

【図1】



【図2】



特2001-110411

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式で即時に得られる記録物の画像を保護し、耐候性等をもたせ、表面光沢性を高め、画像鮮明性が高く、銀塩写真に匹敵する画像品質を有する記録物を作製する画像形成方法及びそれによって得られる記録物を提供することを目的とする。

【解決手段】 基材シート4上に少なくとも1層以上からなる熱転写性保護層5を剥離可能に設けた保護層転写シート3を用いて、非銀塩写真方式のカラーハードコピー記録方式を用いて印刷した印画物1に該保護層転写シート3を重ね

出願人履歴情報

識別番号 [000002897]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
氏 名 大日本印刷株式会社